

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-164934

(43)Date of publication of application : 10.06.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-327335

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 11.11.2002

(72)Inventor : TASAKA AKIMASA
OKUMI ZENHACHI
KURASAWA TATSUHIRO

(54) SURFACE TREATMENT METHOD OF ANODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of an anode active material for a secondary battery and a secondary battery using the same which can attain a high capacity and high energy density at discharge, even if high-load charging is carried out.

SOLUTION: The surface treatment method of the anode active material for the secondary battery includes a process of exposing the anode active material for the secondary battery capable of inserting and separating a lithium ion in plasma generated from gas containing NF₃. A charging time can be shortened since a high capacity can be obtained even at the high-load charging of a lithium ion battery by the use of the surface treatment method of the anode active material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-164934

(P2004-164934A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	D 5 H 0 5 0
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-327335 (P2002-327335)	(71) 出願人	000005887
(22) 出願日	平成14年11月11日 (2002.11.11)		三井化学株式会社
			東京都港区東新橋一丁目5番2号
		(72) 発明者	田坂 明政
			京都府京田辺市多々羅都谷 1-3
		(72) 発明者	小久見 善八
			京都府京都市左京区吉田本町
		(72) 発明者	倉沢 辰博
			山口県下関市彦島迫町7-1-1 下
			関三井化学株式会社内
		Fターム(参考)	5H029 AJ02 AJ03 AJ14 AK03 AK05
			AK16 AL06 AM03 AM04 AM05
			AM07 CJ21 CJ28
			5H050 AA02 AA03 AA08 AA19 BA17
			CA07 CA11 CA20 CB07 DA03
			DA09 EA16 FA18 GA21 GA27

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極活物質の表面処理方法およびそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【解決課題】高負荷充電を行っても、放電時の高容量、高エネルギー密度を達成でき、充電時間の短縮が可能な二次電池用負極活物質の製造方法、およびそれを用いた二次電池を提供することにある。

【解決手段】リチウムイオンを挿入脱離できる二次電池用負極活物質をNF₃を含有するガスから生成させたプラズマ中に曝す工程を含むことを特徴とする二次電池用負極活物質の表面処理方法。

【選択図】なし

FP04-0233-
00WD-TD
04.11.-2
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンを挿入脱離できる二次電池用負極活物質を NF_3 を含有するガスから生成させたプラズマ中に曝す工程を含むことを特徴とする二次電池用負極活物質の表面処理方法。

【請求項 2】

負極活物質が炭素材料であることを特徴とする請求項 1 に記載の表面処理方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法により表面処理を施したことを特徴とする二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の負極活物質を負極に用いることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオンを挿入脱離することのできる二次電池用負極活物質の表面処理方法、前記表面処理を施された負極活物質および前記負極活物質を用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

携帯電話やノート型パソコン等の携帯型電子機器の需要増加に伴い、充電可能な二次電池の需要が急増している。前記二次電池としては、例えば、 Ni 水素電池、 $\text{Ni}-\text{Cd}$ 電池、リチウムイオン二次電池などがあるが、とくにリチウムイオン二次電池は、高電圧かつ高エネルギー密度であるため、携帯電子機器には必須の電池となっている。

【0003】

リチウムイオン二次電池は、一般に、結着剤により正極活物質、導電剤等を正極集電体に結着した正極、結着剤により負極活物質、導電剤等を負極集電体に結着した負極、リチウムイオンを電離する電解質を含む非水電解液から構成されている。リチウムイオン二次電池の正極活物質には、リチウムイオンを挿入脱離することのできる酸化物、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウムと遷移金属の複合酸化物が用いられる。一方、リチウムイオン二次電池の負極活物質には、リチウムイオンを挿入脱離することのできる炭素材料、例えば、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ等が用いられる。また、電解液には、 LiPF_6 等の電解質を溶解したプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の非水溶媒が用いられる。

リチウムイオン二次電池は、充電時に正極活物質からリチウムイオンが脱離し、負極活物質にリチウムイオンが挿入される。放電時には、逆に、正極活物質にリチウムイオンが挿入され、負極活物質にリチウムイオンが脱離する。

リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度であるが、充電時の充電時間を長くしなければ、高容量を引き出すことができないという問題がある。

リチウムイオン二次電池の充電は、定電流充電で所定電圧まで充電する方法、定電流充電で所定電圧まで充電後、更に定電圧充電を行う方法があり、充電時間を短縮する方法として、例えば定電流充電の充電電流値を上げること（高負荷充電）が考えられる。しかし、高負荷充電をすると、所定の電池容量に達する前に充電カット電圧に達してしまい、本来の電池容量が確保できず、放電時の高容量、高エネルギー密度を達成できないという問題がある。

【0004】

電極活物質の表面処理の例としては、例えば、特開平 7-312218 には、フッ素化剤で処理され、 $\text{C}-\text{F}$ 結合を実質的に有しない炭素材をリチウム電池の負極材に用いることが記述されている。また、特開平 9-289019 には、負極のホスト材料の表面にフッ素等の周期表第 7 A 族の元素を結合した電極を用いることが記述されている。しかし、こ

これらの発明は、単純に電池の高容量化を目指したものであり、高負荷充電の影響や充電時間の短縮については、何ら言及していない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、高負荷充電を行っても、放電時の高容量、高エネルギー密度を達成でき、充電時間の短縮が可能な二次電池用負極活物質の製造方法、およびそれを用いた二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、高負荷充電による電池容量減少の原因として、リチウムイオンを挿入脱離可能な負極活物質の表面構造が関与しており、低負荷充電では表面構造の影響がないが、高負荷充電では負極活物質の表面構造がリチウムイオンの負極活物質への挿入に大きく影響すると考えた。したがって、負極活物質の表面構造をリチウムイオンが挿入しやすいように改質してやれば、負極活物質へのリチウムの挿入を容易にすることができると考え、負極活物質の表面処理について鋭意検討を行った結果、 NF_3 を含むプラズマ中にリチウムイオンを挿入脱離可能な負極活物質を曝すことによって、高負荷充電条件において、リチウムイオンの負極活物質への挿入を容易にすることを見出し、本発明に至った。

【0007】

すなわち、本発明は、

(1) リチウムイオンを挿入脱離できる二次電池用負極活物質を NF_3 を含有するガスから生成させたプラズマ中に曝す工程を含むことを特徴とする二次電池用負極活物質の表面処理方法。

(2) 負極活物質が炭素材料であることを特徴とする(1)に記載の表面処理方法。

(3) (1)または(2)に記載の方法により表面処理を施したことを特徴とする二次電池用負極活物質。

(4) (3)に記載の負極活物質を負極に用いることを特徴とする二次電池。に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明に用いられる負極活物質には、リチウムイオンを挿入、脱離することが可能な炭素材料、リチウムイオンを挿入、脱離することが可能な酸化スズ、リチウムイオンを挿入、脱離することが可能な酸化チタン、またはリチウムイオンを挿入、脱離することが可能なシリコンなどを用いることができる。これらの中でも特に炭素材料が好ましい。炭素材料は、結晶性炭素であっても非晶質炭素であってもよく、例えば活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、天然黒鉛などが挙げられる。

負極活物質として、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔(d_{002})が0.340nm以下の炭素材料を用いることが好ましい。このような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度を高くすることができる。

NF_3 は、単独で用いることもできるし、プラズマの生成を補助するために、例えば、窒素、酸素、水素、アルゴン、ヘリウム、キセノン、クリプトン等と混合して用いることもできる。その混合比率はとくに限定されない。

負極活物質の表面処理には、少なくとも NF_3 を含有するガスから生成させたプラズマ雰囲気を用いられる。

【0009】

プラズマを生成するガスの圧力は、ガスの組成等により適宜選択されるが、プラズマが安定に生成しやすい0.001~1000Paの減圧下が好ましい。

プラズマの生成法としては、反応系内に前記ガスが存在する条件において、直流、高周波、マイクロ波等により放電をかける方法などがあるが、とくに限定されない。

負極活物質の表面処理温度は、とくに限定されないが、取り扱いの観点から、常温~20

10

20

30

40

50

0℃程度で行うのが好ましい。

負極活物質の表面処理時間は、ガスの組成や圧力・温度条件等により適宜選択されるが、通常、2秒～20時間、好ましくは、10秒から30分が望ましい。プラズマ雰囲気を負極活物質を曝す方法としては、あらかじめプラズマ発生装置内に負極活物質を静置し、ガス雰囲気を前記条件にした後、プラズマ雰囲気を生成させ表面処理する方法、あらかじめプラズマを生成させた雰囲気に負極活物質を導入する方法、反応系内とは別の部分であらかじめ前記ガスのプラズマを生成させ負極活物質を静置した系にプラズマを送りこむ方法などがあるが、とくに限定されるものではない。

【0010】

本発明の製造方法により得られた負極活物質はリチウムイオン二次電池の負極として好ましく使用できる。

リチウムイオン二次電池は、負極と、正極と、非水電解液とを基本的に含んで構成されており、通常負極と正極との間にセパレータが設けられている。

【0011】

正極を構成する正極活物質としては、 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNixCo}_{(1-x)}\text{O}_2$ などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール/ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料等が挙げられる。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。

【0012】

非水電解液は、非水溶媒と電解質とからなっており、非水溶媒に電解質を溶解してなるものである。

使用される電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれも使用することができる。

【0013】

電解質の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。 LiOSO_2R_8 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_9)(\text{SO}_2\text{R}_{10})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}_{11})(\text{SO}_2\text{R}_{12})(\text{SO}_2\text{R}_{13})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}_{14})(\text{SO}_2\text{OR}_{15})$ （ここで、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{15}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である）。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。これらのうち、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiOSO_2R_8 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_9)(\text{SO}_2\text{R}_{10})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}_{11})(\text{SO}_2\text{R}_{12})(\text{SO}_2\text{R}_{13})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}_{14})(\text{SO}_2\text{OR}_{15})$ が好ましい。

【0014】

このような電解質は、通常、0.1～3モル/リットル、好ましくは0.5～2モル/リットルの濃度で非水電解液中に含まれていることが好ましい。

本発明に係る非水電解液の非水溶媒としては、具体的には、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸メチルなどの鎖状エステル；リン酸トリメチルなどのリン酸エステル；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどの鎖状エーテル；1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソランなどの環状エーテル；ジメチルホルムアミドなどのアミド；メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート；γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、3-メチル-γ-ブチロラクトン、2-メチル-γ-ブチロラクトンなどの環状エステル；スルホランなどの環状スルホン；N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート；N-メ

10

20

30

40

50

チルピロリドンなどの環状アミド；N，N - ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア
 ； 4， 4 - ジメチル - 5 - メチレンエチレンカーボネート、 4 - メチル - 4 - エチル - 5
 - メチレンエチレンカーボネート、 4 - メチル - 4 - プロピル - 5 - メチレンエチレン
 カーボネート、 4 - メチル - 4 - ブチル - 5 - メチレンエチレンカーボネート、 4， 4 -
 ジエチル - 5 - メチレンエチレンカーボネート、 4 - エチル - 4 - プロピル - 5 - メチレ
 ンエチレンカーボネート、 4 - エチル - 4 - ブチル - 5 - メチレンエチレンカーボネート
 、 4， 4 - ジプロピル - 5 - メチレンエチレンカーボネート、 4 - プロピル - 4 - ブチル
 - 5 - メチレンエチレンカーボネート、 4， 4 - ジブチル - 5 - メチレンエチレンカーボ
 ネート、 4， 4 - ジメチル - 5 - エチリデンエチレンカーボネート、 4 - メチル - 4 - エ
 チル - 5 - エチリデンエチレンカーボネート、 4 - メチル - 4 - プロピル - 5 - エチリ
 デンエチレンカーボネート、 4 - メチル - 4 - ブチル - 5 - エチリデンエチレンカーボネ
 ート、 4， 4 - ジエチル - 5 - エチリデンエチレンカーボネート、 4 - エチル - 4 - プロ
 ピル - 5 - エチリデンエチレンカーボネート、 4 - エチル - 4 - ブチル - 5 - エチリデ
 ンエチレンカーボネート、 4， 4 - ジプロピル - 5 - エチリデンエチレンカーボネート、 4
 - プロピル - 4 - ブチル - 5 - エチリデンエチレンカーボネート、 4， 4 - ジブチル - 5
 - エチリデンエチレンカーボネート、 4 - メチル - 4 - ビニル - 5 - メチレンエチレンカ
 ーボネート、 4 - メチル - 4 - アリル - 5 - メチレンエチレンカーボネート、 4 - メチル
 - 4 - メトキシメチル - 5 - メチレンエチレンカーボネート、 4 - メチル - 4 - アクリル
 オキシメチル - 5 - メチレンエチレンカーボネート、 4 - メチル - 4 - アリルオキシメチ
 ル - 5 - メチレンエチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル； 4 - ビニルエチレンカ
 ーボネート、 4， 4 - ジビニルエチレンカーボネート、 4， 5 - ジビニルエチレンカーボ
 ネートなどのビニルエチレンカーボネート誘導体； 4 - ビニル - 4 - メチルエチレンカー
 ボネート、 4 - ビニル - 5 - メチルエチレンカーボネート、 4 - ビニル - 4， 5 - ジメチ
 ルエチレンカーボネート、 4 - ビニル - 5， 5 - ジメチルエチレンカーボネート、 4 - ビ
 ニル - 4， 5， 5 - トリメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換ビニルエチレン
 カーボネート誘導体； 4 - アリルオキシメチルエチレンカーボネート、 4， 5 - ジアリ
 ルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導
 体； 4 - メチル - 4 - アリルオキシメチルエチレンカーボネート、 4 - メチル - 5 - アリ
 ルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アリルオキシメチルエチレンカ
 ーボネート誘導体； 4 - アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、 4， 5 - アクリル
 オキシメチルエチレンカーボネートなどのアクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘
 導体； 4 - メチル - 4 - アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、 4 - メチル - 5 -
 アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アクリルオキシメチルエ
 チレンカーボネート誘導体； スルホラン、 硫酸ジメチルなどのような含イオウ化合物； ト
 リメチルリン酸、 トリエチルリン酸などの含リン化合物； および下記一般式で表わされる
 化合物などを挙げることができる。 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a\text{H}$ 、 $\text{HO}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}$
 $\text{H}_3)\text{O}\}_b\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_d\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_f\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_9\text{H}_9\text{PhO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_g$ 、 $\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_h\text{CH}_3$
 (Phはフェニル基) 、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_i\text{CO}\{\text{O}(\text{CH}_3)\text{C}$
 $\text{HCH}_2\}_j\text{OCH}_3$ 。（前記の式中、 $a \sim f$ は 5 ～ 250 の整数、 $g \sim j$ は 2 ～ 249 の
 整数、 $5 \leq g + h \leq 250$ 、 $5 \leq i + j \leq 250$ である。）

セパレータは多孔性の膜であって、通常微多孔性ポリマーフィルムが好適に使用される。
 特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィル
 ム、多孔性ポリプロピレンフィルム、または多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピ
 レンとの多層フィルムを例示することができる。

【0015】

このようなリチウムイオン二次電池は、円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状に形
 成することができる。しかし、電池の基本構造は形状によらず同じであり、目的に応じて
 設計変更を施すことができる。次に、円筒型およびコイン型電池の構造について説明する

10

20

30

40

50

が、各電池を構成する負極活物質、正極活物質およびセパレータは、前記したものが共通して使用される。

【0016】

例えば、円筒型リチウムイオン二次電池の場合には、負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極と、正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極とを、非水電解液を注入したセパレータを介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板を載置した状態で電池缶に収納される。また、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、コイン型リチウムイオン二次電池にも適用することができる。コイン型電池では、円盤状負極、セパレータ、円盤状正極、およびステンレスの板が、この順序に積層された状態でコイン型電池缶に収納される。

【0017】

10

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0018】

(実施例)

<負極活物質の表面処理>

リチウムイオンの挿入脱離が可能である天然黒鉛（中越黒鉛製LF-18A）10gを平行平板型プラズマ装置チャンバー内の下部電極上に平坦に静置し、チャンバーを0.005Paまで真空ポンプで減圧にした。NF₃を流量5sccmで導入し、内圧を60Paに制御した後、90Wの印加電力をかけてチャンバー内にプラズマを発生させ、20分間

20

<負極の作製>

前記表面処理を行った天然黒鉛87重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン（PVDF）13重量部を混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、天然黒鉛合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを厚さ18μmの帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成型し、これを14mmの円盤状に打ち抜いて、コイン状の天然黒鉛電極を得た。この天然黒鉛電極合剤の厚さは110ミクロン、重量は20mg/Φ14mmになった。

<非水電解液の調製>

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）を、EC:MEC = 4:6（重量比）の割合で混合し、次に電解質であるLiPF₆を非水溶媒に溶解し、電解質濃度が1.0モル/リットルとなるように非水電解液を調製した。

30

<LiCoO₂電極の作製>

LiCoO₂（本荘FMCエナジーシステムズ（株）製 HLC-22）84重量部と、導電剤の黒鉛9.5重量部及びアセチレンブラック0.5重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン3重量部を混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、LiCoO₂合剤スラリーを調製した。このLiCoO₂合剤スラリーを厚さ20ミクロンのアルミ箔に塗布、乾燥させてから圧縮成型し、これをΦ13mmに打ち抜いてLiCoO₂電極を作製した。このLiCoO₂合剤の厚さは90ミクロン、重量は35mg/Φ13mmになった。

40

<リチウムイオン二次電池の作製>

直径14mmの表面処理天然黒鉛電極、直径13mmのLiCoO₂電極、厚さ25μm、直径16mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからできたセパレータを、ステンレス製の2032サイズの電池缶内に、表面処理天然黒鉛、電極セパレーター、LiCoO₂電極の順序で積層した。その後、セパレータに前記非水電解液0.03mlを注入し、アルミニウム製の板（厚さ1.2mm、直径16mm）、およびバネを収納した。最後に、ポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶蓋をしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型電池を作製した。

【0019】

(比較例)

50

前記実施例の負極の作製において、表面処理を行った天然黒鉛の代わりに、表面処理を施さない天然黒鉛を用いた以外は、実施例と同様の操作を行い、コイン電池を作製した。

2. 電池特性の評価

(1) 評価方法

< 充電容量の比較 >

前述の実施例で作製したコイン電池を使用し、0.5 mA定電流条件で、4.2 Vになるまで充電し、その充電時間を測定した。その後、10.0 mA定電流条件で、3.0 Vになるまで放電した。この操作を2回繰り返した。初期の充放電では電解液の還元等が起きるため、2回目の充電時間を0.5 mA充電での充電時間とした。次に、この電池を10.0 mA定電流条件で、4.2 Vになるまで充電し、その充電時間を測定した。充電時間と充電電流の積から、各電流条件における電池の充電容量 (mAh) を算出し、10.0 mAでの充電容量を0.5 mAでの充電容量で除した値を、高負荷充電指標 (高負荷充電指標 = 10.0 mAでの充電容量 / 0.5 mAでの2サイクル目の充電容量) とした。高負荷充電指標の値を表1に示す。

【0020】

【表1】

	実施例	比較例
高負荷充電指標	0.99	0.94

20

【0021】

表面処理を施さない天然黒鉛では、高負荷充電で明白な容量低下が起きるため、表1に示すように高負荷充電指標が1をかなり下回る。したがって、表面処理を施さない天然黒鉛は、電池の高容量を維持するためには低負荷での充電が必要であり、充電時間を短縮できない。一方、表面処理を施した天然黒鉛を負極活物質に用いたリチウムイオン電池では、驚くべきことに、充電電流を20倍に上げた高負荷充電でも容量劣化がほとんどなかった。したがって、表面処理を施すことにより、高負荷充電での容量低下を極めて小さくすることができる。すなわち、充電時間を短縮することができる。

30

【0022】

【発明の効果】

本発明の負極活物質の表面処理方法を用いることによって、リチウムイオン電池の高負荷充電でも高容量が得られるため、充電時間を短縮することができる。